

PCT

世界知的財産権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 G02B 1/04, C08L 25/00		A1	(11) 国際公開番号 WO98/55886
			(43) 国際公開日 1998年12月10日(10.12.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02528		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) 国際出願日 1998年6月8日(08.06.98)		添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平9/165159 1997年6月6日(06.06.97) JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)			
(72) 発明者: および (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 鈴木輝彦(SUZUKI, Teruhiko)(JP/JP) 長宗 勉(NAGAMUNE, Tsutomu)(JP/JP) 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)			
(74) 代理人 代理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP)			

(54) Title: MOLDING MATERIAL FOR PLASTIC LENSES

(54) 発明の名称 プラスチックレンズ用成形材料

(57) Abstract

A molding material for plastic lenses containing a hydrogenated aromatic vinyl polymer, characterized in that the polymer has a percentage hydrogenation of the aromatic ring of not less than 97 % and a weight average molecular weight (Mw) of 50,000 to 500,000 with the ratio of the weight average molecular weight (Mw) to the number average molecular weight (Mn) being not more than 2.5; plastic lenses prepared by molding the molding material; a novel hydrogenated aromatic vinyl polymer suitable as the molding material; and a process for preparing the same.

(57)要約

芳香族ビニル重合体の水素添加物を含有するプラスチックレンズ用成形材料において、芳香族ビニル重合体の水素添加物が、芳香環の水素添加率が97%以上で、重量平均分子量(M_w)が50,000～500,000の範囲で、かつ、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が2.5以下であることを特徴とするプラスチックレンズ用成形材料、該成形材料を成形してなるプラスチックレンズ、該成形材料として好適な新規な芳香族ビニル重合体の水素添加物、及びその製造方法。.

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レント	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スウェーデン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルガリア	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴー	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴースラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノルウェー	
CN 中国	JP 日本	NZ ニュージーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KR 韓国	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KZ カザフスタン	RU ロシア	
DK デンマーク	LC セントルシア	SD スーダン	
EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン	
ES スペイン		SG シンガポール	

明細書

プラスチックレンズ用成形材料

5 <技術分野>

本発明は、プラスチックレンズ用成形材料に関し、さらに詳しくは、強度特性、耐熱性、及び成形加工性に優れ、複屈折が充分に小さなプラスチックレンズを形成することができるプラスチックレンズ用成形材料に関する。また、本発明は、このような成形材料から成形されたプラスチックレンズに関する。さらに、本発明は、このような光学材料の用途に適した芳香族ビニル重合体の水素添加物、及びその製造方法に関する。

<背景技術>

15 プラスチック材料から成形された光学レンズは、耐衝撃性や成形性に優れ、軽量で、染色が可能で、低コストであるなどの特徴を有している。プラスチックレンズ用成形材料に使用されるポリマーの特性としては、透明性、成形性、機械的特性、低吸水性、耐熱性、耐薬品性などに優れており、かつ、複屈折の小さいことが重視される。ポリメチルメタクリレート（PMMA）は、プラスチック材料の中でも非常に優れた透明性と耐候性とを有するとともに、複屈折の起こりにくい典型的な等方性物質であるが、吸水性が比較的大きく、表面が傷つきやすく、溶剤によってソルベントクラックが発生しやすいという欠点がある。これに対して、ポリスチレンは、透明性の点ではPMMAに比べてやや劣るものの、高度の光線透過率を有しており、成形性と機械的特性が良好で、吸水性が低いという特

徴を有している。ところが、ポリスチレンは、複屈折を生じやすいという欠点を持っている。

複屈折とは、異方性媒体に光が入射するとき、二つの屈折光が現れる現象である。より具体的に、複屈折とは、非等方性材料に入射した光が、互いに垂直な振動方向をもつ二つの光波に分かれる現象である。したがって、特に光学レンズなどの用途に使用されるプラスチック材料には、光学的に等方性であって、複屈折の起こりにくいものであることが要求される。ポリマーの光学的異方性は、主として、繰り返し単位の主分極率差により支配される。ベンゼンは、1 分子当たりの環の平面方向の分極率と、垂直方向の分極率との差が大きい。したがって、ポリスチレンのようにベンゼン環を分子中にもつポリマーは、複屈折を起こしやすい。

そこで、従来より、ポリスチレンのような芳香族ビニル重合体の芳香環（典型的にはベンゼン環）の炭素-炭素二重結合を水素添加して飽和させることにより、芳香族ビニル重合体の複屈折を低減させ、それによって、透明性、成形性、機械的特性、低吸水性などに優れるとともに、低複屈折で、プラスチックレンズ用成形材料に適した芳香族ビニル重合体の水素添加物を製造する試みがなされている。

例えば、特開平1-132603号公報には、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを用いて、スチレンをラジカル重合することによりポリスチレンを合成し、次いで、ポリスチレンのベンゼン環を30%以上の水素添加率で水素添加するポリスチレンの水素添加物の製造方法が開示されている。しかしながら、該公報に具体的に開示されているポリスチレンの水素添加物は、重量平均分子量 (M_w) が100,000~120,000と比較的高分子量の

場合は、ベンゼン環の水素添加率が 60 ~ 80 % と低く、複屈折が充分に低減されたものではなく、逆に、重量平均分子量 (M_w) が 60,000 ~ 80,000 と比較的低分子量の場合は、水素添加率が高く、複屈折が充分に低減されているものの、強度特性に劣るものである。また、該公報に開示されているポリスチレンの水素添加物は、ポリスチレン自体の分子量分布が比較的大きく、しかも水素添加反応により分子量分布がさらに大きくなるため、強度特性と耐熱性が低下するという問題がある。したがって、該公報に記載の水素添加物は、高度の強度特性と充分に小さな複屈折とを有するものではなく、両者のバランスに劣るものである。

特開平 4 - 75001 号公報には、重合開始剤として過酸化ベンゾイルを用いて、スチレンをラジカル重合することにより、重量平均分子量 (M_w) が 320,000 のポリスチレンを合成し、次いで、該ポリスチレンのベンゼン環を 100 % の水素添加率で水素添加するポリスチレンの水素添加物の製造方法が開示されている。このポリスチレンの水素添加物は、水素添加率が大きいので、複屈折が充分に低減されたものである。しかし、この水素添加物は、分子量分布が大きく、低分子量成分の含有量が多いものであって、プラスチックレンズに成形したときに、強度特性と耐熱性が充分なプラスチックレンズを得ることができないという問題を有している。

また、光学レンズに使用されるプラスチック材料は、成形時の分子配向や機械的ひずみに基づく複屈折を生じやすい。一般に、プラスチック材料は、成形性に優れており、例えば、射出成形法、押出成形法、プレス成形法などにより、光学レンズに成形することができる。ところが、プラスチック材料は、成形時に分子配向を生じやすく、成形時の残留応力に起因する機械的歪みも生じやすい。した

がって、プラスチック材料には、分子配向や機械的歪みに基づく複屈折を低減して、光学歪みの少ない光学レンズを成形できることが求められている。さらに、プラスチック材料には、成形時に光学レンズにクラックが入るなどの問題の発生しないことが求められている。5 このように、プラスチックレンズ用成形材料には、成形時に複屈折やクラックを発生しない優れた成形加工性を有することが要求されている。

しかしながら、従来、芳香族ビニル重合体の水素添加物として、強度特性と耐熱性が高度に優れるとともに、低複屈折で、かつ、成形時に複屈折やクラックを発生しない優れた成形加工性を有するものは、知られていなかった。

<発明の開示>

本発明の目的は、強度特性と耐熱性が高度に優れるとともに、低複屈折で、さらには、成形時に複屈折やクラックを発生しない優れた成形加工性を有するプラスチックレンズ用成形材料を提供することにある。

また、本発明の目的は、このような優れた諸特性を有するプラスチックレンズ用成形材料から成形されたプラスチックレンズを提供することにある。

本発明の他の目的は、このような優れた諸特性を兼ね備え、プラスチックレンズ用成形材料をはじめとする光学材料として好適な芳香族ビニル重合体の水素添加物とその製造方法を提供することにある。

25 本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、芳香族ビニル重合体を水素添加して得られる水素添加物

であって、芳香環の水素添加率が97%以上と高く、比較的高い重量平均分子量の範囲と、狭い分子量分布とを有する水素添加物が、プラスチックレンズ用成形材料として、優れた諸特性を示すことを見出した。

このような水素添加物の中でも、芳香環の水素添加率が97%以上、重量平均分子量が100,000～300,000の範囲、かつ、分子量分布が2.0以下のものからは、特に高い強度特性と極めて低い複屈折とを兼ね備えた光学レンズを成形加工性良く成形できることを見出した。このような特定の水素添加物は、文献未記載の新規物質である。このような水素添加物は、好ましくは溶液重合

により、比較的高い範囲の重量平均分子量と極めて狭い分子量分布とを有する芳香族ビニル重合体を合成し、次いで、水素化触媒の存在下に、高い水素添加率で水素添加反応させることにより得ることができる。特に溶液重合法により得られた比較的高い範囲の重量平均分子量と極めて狭い分子量分布とを有する芳香族ビニル重合体は、高分子量であるにもかかわらず、芳香環の水素添加率を容易に高くすることができ、しかも水素添加反応時における分子鎖の切断が抑制され、それによって、高分子量で、分子量分布が狭く、低分子量成分の含有量が少なく、水素添加率の高い水素添加物を得ることができる。そして、このような物性を有する水素添加物は、強度特性、耐熱性、及び低複屈折等の諸特性が高度にバランスされたプラスチックレンズを与えることができる。

本発明は、これらの知見に基づいて、完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、芳香族ビニル重合体の水素添加物を含有するプラスチックレンズ用成形材料において、芳香族ビニル重

合体の水素添加物が、

- (1) 芳香環の水素添加率が 97 %以上で、
- (2) 重量平均分子量 (M_w) が 50,000 ~ 500,000 の範囲で、かつ、
- 5 (3) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 2.5 以下

であることを特徴とするプラスチックレンズ用成形材料が提供される。

また、本発明によれば、前記プラスチックレンズ用成形材料を成形してなるプラスチックレンズが提供される。

さらに、本発明によれば、芳香族ビニル重合体を水素添加して得られる水素添加物において、

- (a) 芳香環の水素添加率が 97 %以上で、
- (b) 重量平均分子量 (M_w) が 100,000 ~ 300,000 の範囲で、かつ、
- 15 (c) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 2.0 以下

であることを特徴とする芳香族ビニル重合体の水素添加物が提供される。

さらに、本発明によれば、芳香族ビニル化合物を重合して得られる芳香族ビニル重合体を水素添加する芳香族ビニル重合体の水素添加物の製造方法において、芳香族ビニル化合物を重合して、重量平均分子量 (M_w) が 100,000 ~ 400,000 の範囲で、かつ、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 2.0 以下の芳香族ビニル重合体を合成し、次いで、該芳香族ビニル重合体を水素化触媒の存在下に水素添加反応させて、

(a) 芳香環の水素添加率が 97 % 以上で、
 (b) 重量平均分子量 (M_w) が 100,000 ~ 300,000
 の範囲で、かつ、
 (c) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 2.0 以下
 の水素添加物を得ることを特徴とする芳香族ビニル重合体の水素添加物の製造方法が提供される。

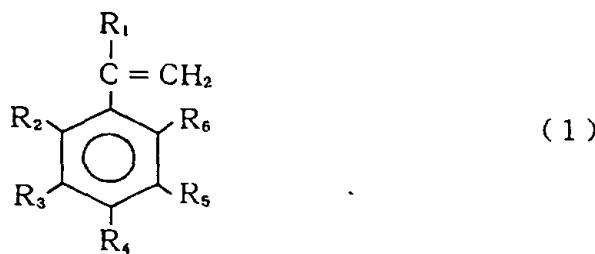
<発明を実施するための最良の形態>

10 芳香族ビニル重合体の水素添加物

本発明に使用される芳香族ビニル重合体の水素添加物とは、芳香族ビニル化合物単独、あるいは、芳香族ビニル化合物とこれと共に重合可能な单量体との(共)重合体の芳香環を水素添加したものである。

15 (芳香族ビニル化合物)

芳香族ビニル化合物としては、芳香環を有しあつ重合性のビニル基を有する化合物であれば格別な限定はないが、通常、式(1)



(式中、 R_1 は、水素原子またはアルキル基、 $R_2 \sim R_6$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を示す。)

25 で表されるスチレンモノマーが使用される。

式(1)中の R_1 のアルキル基は、好ましくは炭素原子数 1 ~ 5 個

の低級アルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基などが挙げられる。

$R_2 \sim R_6$ は、好ましくは、水素原子またはアルキル基であり、より好ましくは、水素原子または前記と同様の炭素原子数1～5個の低級アルキル基である。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

芳香族ビニル化合物の具体例としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -イソプロピルスチレン、 α -tert-ブチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフルオロスチレン等を挙げることができる。これらの中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -イソプロピルスチレン、 α -tert-ブチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレンなどが好ましく、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -イソプロピルスチレン、 α -tert-ブチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレンが特に好ましい。

多くの場合、スチレンが最も好ましく使用される。

これらの芳香族ビニル化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種

以上を組み合わせて用いることができる。

(共重合可能な単量体)

芳香族ビニル化合物と共に重合可能な単量体としては、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの重合法において、芳香族ビニル化合物と共に重合可能なものであれば特に制限はなく、例えば 1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどの共役ジエン単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどの不飽和ニトリル単量体；メタクリル酸メチルエステル、アクリル酸メチルエステルなどの（メタ）アクリル酸エステル単量体；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和脂肪酸単量体；フェニルマレイミドを挙げることができる。これらの芳香族ビニル化合物と共に重合可能な単量体は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

芳香族ビニル重合体中の芳香族ビニル化合物単位の含有量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常は 50 重量% 以上、好ましくは 70 重量% 以上、より好ましくは 90 重量% 以上、最も好ましくは 100 重量% である。芳香族ビニル重合体中の芳香族ビニル化合物の割合が多くなるにつれて、水素添加物の複屈折が小さくなり好適である。

このように、本発明において、芳香族ビニル化合物を単独で使用する場合だけではなく、共重合可能な単量体を併用する場合を含むので、「芳香族ビニル化合物」なる用語は、特に断りのない限り、芳香族ビニル化合物単独の場合だけではなく、共重合可能な単量体を併用する場合をも意味することとする。同様に、「芳香族ビニル重合体」なる用語は、特に断りのない限り、芳香族ビニル化合

物の単独重合体だけではなく、芳香族ビニル化合物とそれと共に重合可能な単量体との共重合体をも意味するものとする。

(水素添加物)

芳香族ビニル重合体の水素添加物の芳香環の水素添加率は、全芳香環の 97 % 以上であることが必要であり、好ましくは 98 % 以上で、より好ましくは 99 ~ 100 % である。芳香環の水素添加率が小さいと、複屈折を充分に小さくすることができなくなるので、好ましくない。芳香環の水素添加率は、常法に従って、¹H - NMR 測定法により求めることができる。

本発明のプラスチックレンズ用成形材料に使用する芳香族ビニル重合体の水素添加物の重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により測定されるポリスチレン換算値で 50,000 ~ 500,000 の範囲であり、好ましくは 90,000 ~ 300,000、より好ましくは 100,000 ~ 300,000、最も好ましくは 100,000 ~ 250,000 の範囲である。重量平均分子量 (M_w) が小さ過ぎると、強度特性が低下する。重量平均分子量 (M_w) が大き過ぎると、成形加工性が低下し、成形時の分子配向や機械的歪みに基づく複屈折が大きくなりやすい。

本発明のプラスチックレンズ用成形材料に使用する芳香族ビニル重合体の水素添加物の分子量分布は、G P C で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) で 2.5 以下であり、好ましくは 2.3 以下、より好ましくは 2.0 以下、最も好ましくは 1.9 以下である。芳香族ビニル重合体の水素添加物の分子量分布 (M_w / M_n) が大き過ぎると、強度特性が大幅に低下し、ガラス転移温度も低下傾向を示す

ので、強度特性と耐熱性とを充分に満足する光学レンズを得ることができなくなる。水素添加物の分子量分布の下限は、通常 1.0 程度であり、多くの場合、1.3 程度である。

重量平均分子量 (M_w) を 100,000 ~ 300,000 の範囲とし、かつ、分子量分布 (M_w/M_n) を 1.8 以下とすることにより、特に高い強度特性と低い複屈折とを兼ね備えた水素添加物を得ることができる。

これらの芳香族ビニル重合体の水素添加物の中でも、

(a) 芳香環の水素添加率が 97 % 以上、好ましくは 98 % 以上、
10 より好ましくは 99 ~ 100 % で、

(b) 重量平均分子量 (M_w) が 100,000 ~ 300,000 の範囲、好ましくは 100,000 ~ 250,000 の範囲、より好ましくは 140,000 ~ 230,000 の範囲で、かつ、

(c) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 2.0 以下、好ましくは 1.9 以下、より好ましくは 1.8 以下

のものは、文献未記載の新規物質であり、しかも、強度特性、耐熱性、成形加工性、及び低複屈折が高度にバランスしているので、プラスチックレンズ用成形材料として特に好適である。

20 (水素添加物の製造方法)

本発明のプラスチックレンズ用成形材料に使用する芳香族ビニル重合体の水素添加物は、アゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル開始剤を用いて、芳香族ビニル化合物をラジカル重合し、次いで、得られた芳香族ビニル重合体を水素添加することにより製造することができる。

しかし、前記の (a) ~ (c) の特性を有する水素添加物は、有

機アルカリ金属を開始剤として用いて、有機溶媒中で芳香族ビニル化合物を溶液重合し、次いで、得られた高分子量で、かつ、分子量分布の小さな芳香族ビニル重合体を水素添加する方法により、好ましく製造することができる。

5 より具体的には、芳香族ビニル化合物を重合して得られる芳香族ビニル重合体を水素添加する芳香族ビニル重合体の水素添加物の製造方法において、先ず、芳香族ビニル化合物を重合して、

(A) 重量平均分子量 (M_w) が 100,000 ~ 400,000 の範囲、好ましくは 100,000 ~ 300,000 の範囲、より好ましくは 100,000 ~ 250,000 の範囲で、かつ、

10 (B) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 2.0 以下、好ましくは 1.8 以下、より好ましくは 1.5 以下、多くの場合、1.0 ~ 1.2 の範囲

15 の芳香族ビニル重合体を合成し、次いで、該芳香族ビニル重合体を水素化触媒の存在下に水素添加反応させて、前記 (a) ~ (c) の特性を有する水素添加物を製造する。

水素添加反応に供する芳香族ビニル重合体の重量平均分子量 (M_w) が過度に大きいと、高い水素添加率での芳香環の水素添加反応が困難で、水素添加率が 100% 近くになるまで水素添加反応を進めると、競争反応である分子鎖切断反応が進んで、分子量分布 (M_w/M_n) が大きくなり、また、低分子量成分が増加するため、強度特性や耐熱性が低下し、逆に、過度に小さいと、強度特性と耐熱性を充分に満足する光学レンズを得ることができない。

25 前記 (A) 及び (B) の特性を有する芳香族ビニル重合体は、好ましくは、芳香族ビニル化合物を、炭化水素溶媒中で、所望によりルイス塩基の存在下に、有機アルカリ金属を開始剤として溶液重合

することにより得ることができる。この溶液重合法によれば、高分子量であって、しかも分子量分布が極めて狭い芳香族ビニル重合体を容易に合成することができる。

有機アルカリ金属としては、例えば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキシリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどのモノ有機リチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼンなどの多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレンなどを挙げることができる。これらの中でも、有機リチウム化合物が好ましく、モノ有機リチウム化合物が特に好ましい。

これらの有機アルカリ金属は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。有機アルカリ金属の使用量は、要求される生成重合体の分子量によって適宜選択され、通常、単量体100重量部当り、通常0.05～100ミリモル、好ましくは0.10～50ミリモル、より好ましくは0.15～20ミリモルの範囲である。

炭化水素溶媒としては、有機アルカリ金属開始剤を破壊しないものであれば格別な制限はなく、例えば、n-ブタン、n-ペンタン、iso-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、iso-オクタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、デカリルなどの脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類；などが挙げられる。これらの中でも、脂肪族炭化水素類や脂環式炭化水素類を用いると、重合後に、水素添加反応をそのまま行うことがで

きるので好ましい。これらの炭化水素溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて、単量体濃度が通常1～30重量%になる量比で用いられる。

5 ルイス塩基は、分子量分布の狭い芳香族ビニル重合体を得る上で有用である。ルイス塩基としては、溶液重合で通常使用されるものであれば特に制限はなく、例えば、エーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジンなどの第3級アミン化合物；カリウム-tert-アミルオキシド、カリウム-tert-ブチルオキシドなどのアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、特にエーテル化合物が、芳香族ビニル重合体の分子量分布(M_w/M_n)を充分に狭くできるので好適である。

エーテル化合物としては、特に限定はないが、炭素原子数が、通常2～100、好ましくは4～50、より好ましくは4～20のものが好適に用いられる。具体例としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテルなどの脂肪族モノエーテル類；アニソール、フェネトール、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテルなどの芳香族モノエーテル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランなどの環状モノエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレン

グリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジアミルエーテル、エチレングリコールジオクチルエーテル、プロピレンジコールジメチルエーテル、プロピレンジコールジメチルエーテル、プロピレンジコールジエチルエーテル、プロピレンジコールジブチルエーテル、イソプロピレンジコールジメチルエーテル、イソプロピレンジコールジエチルエーテル、ブチレンジコールジメチルエーテル、ブチレンジコールジエチルエーテル、ブチレンジコールジブチルグリコールなどのアルキレンジコールジアルキルエーテル類；エチレングリコールメチルフェニルエーテルなどのアルキレンジコールアルキルアリールエーテル類；エチレングリコールジフェニルエーテルなどのアルキレンジコールジアリールエーテル類；エチレングリコールジベンジルエーテルなどのアルキレンジコールジアラルキルエーテル類；などが挙げられる。

これらのルイス塩基化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ルイス塩基化合物の使用量は、有機アルカリ金属1モルに対して、通常0.001～10.0ミリモル、好ましくは0.01～5.0ミリモル、より好ましくは0.1～2.0ミリモルの範囲である。

重合反応は、等温反応、断熱反応のいずれでもよく、通常は0～150℃、好ましくは20～120℃の重合温度範囲で行われる。重合時間は、0.01～20時間、好ましくは0.1～10時間の範囲である。

重合反応後は、スチームストリッピング法、直接脱溶媒法、アルコール凝固法などの公知の方法により、重合体を回収することができる。また、本発明においては、重合時に水素添加反応に不活性な

溶媒を用いた場合は、重合溶液から重合体を回収せずに、そのまま水素添加工程に供することができる。

芳香族ビニル重合体の水素添加方法は、格別な制限はなく、常法に従って行うことができるが、好ましくは、芳香族環の水素添加率が高く、かつ重合体鎖切断の少ない水素添加方法である。具体的には、例えば、有機溶媒中で、ニッケル、コバルト、鉄、チタン、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、及びレニウムから選ばれる少なくとも1種の金属を含む水素化触媒を用いて、水素添加反応を行うことができる。水素化触媒としては、これらの中でも、ニッケル触媒が、特に分子量分布 (M_w / M_n) の狭い水素添加物が得られるので好適である。水素化触媒は、不均一触媒及び均一触媒のいずれでもよい。

不均一系触媒は、金属または金属化合物のままで、あるいは適当な担体に担持して用いることができる。担体としては、例えば、活性炭、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、チタニア、マグネシア、ジルコニア、ケイソウ土、炭化珪素等が挙げられる。担体上の水素化触媒の担持量は、通常 0.01 ~ 8.0 重量% の範囲、好ましくは 0.05 ~ 6.0 重量% の範囲である。

均一系触媒としては、ニッケル、コバルト、チタンまたは鉄化合物と有機金属化合物（例えば、有機アルミ、有機リチウム化合物）とを組み合わせた触媒；またはロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、レニウム等の有機金属錯体を用いることができる。均一系触媒に用いられるニッケル、コバルト、チタンまたは鉄化合物としては、例えば、各種金属のアセチルアセトン塩、ナフテン酸塩、シクロペンタジエニル化合物、シクロペンタジエニルジクロロ化合物等が用いられる。有機アルミニウムとしては、トリエチルアルミニ

ウム、トリイソブチルアルミニウム等のアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等のハロゲン化アルキルアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライド等の水素化アルキルアルミニウム；などが好適に用いられる。有機金属錯体としては、例えば、上記各金属の α -ジクロロ- π -ペンゼン錯体、ジクロロートリス(トリフェニルホスフィン)錯体、ヒドリッド-クロロートリス(トリフェニルホスフィン)錯体等の金属錯体が使用される。

これらの水素化触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。水素化触媒の使用量は、芳香族ビニル重合体100重量部当り、通常0.03～50重量部、好ましくは0.16～33重量部、より好ましくは0.33～15重量部の範囲である。

有機溶媒としては、例えば、前記脂肪族炭化水素類；前記脂環式炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アルコール類；エステル類などが挙げられる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。有機溶媒の使用量は、芳香族ビニル重合体の濃度が、通常1～50重量%、好ましくは3～40重量%、より好ましくは5～30重量%の範囲で用いられる。

水素添加反応は、温度が通常10～250°C、好ましくは50～200°C、より好ましくは80～180°Cの範囲であり、水素圧力が、通常1～300kg/cm²、好ましくは10～250kg/cm²、より好ましくは20～200kg/cm²の範囲で行う。水素としては、通常、分子状水素が用いられる。

プラスチックレンズ用成形材料

本発明のプラスチックレンズ用成形材料は、必須成分として上記芳香族ビニル重合体の水素添加物を含み、必要に応じてその他の樹脂を含有することができる。

その他の樹脂成分としては、格別な制限はなく、例えば、通常の
5 プラスチックレンズに用いられる一般の樹脂が挙げられる。具体的には、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリ4-メチルペンテン-1、シクロヘキシルメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）などの汎用透明プラスチック；脂環式アクリル樹脂（オプトレック
10 ツ02-1000：日立化成工業株式会社製）、MS樹脂（新日鐵化学株式会社製）などが挙げられる。その他、「最新光学用樹脂の開発 特性と高精度部品の設計 成形技術」（技術情報協会）に記載されている新規の透明プラスチックなどが挙げられる。

また、その他の樹脂成分として、環状オレフィン樹脂が挙げられる。
15 具体的には、例えば、①特開平7-292020号公報記載のノルボルネン環を有する脂環族単量体の付加（共）重合体、②特開4-363312号公報、特開平4-77520号公報記載のノルボルネン環を有する脂環族単量体の開環（共）重合体、③特開平7-258318号公報記載の環状共役ジエン単量体の付加（共）重合体、④特開昭64-66216号公報記載の单環の環状オレフィン単量体の付加（共）重合体、などが挙げられる。この中で、①の環状オレフィン樹脂の代表的なものは、商品名APEL（三井石油化学工業株式会社製）として、また、②の環状オレフィン樹脂の代表的なものは、商品名ZEONEX（日本ゼオン株式会社製）やARTON（日本合成ゴム株式会社製）として、それぞれ市販されており、市販品を入手可能である。

これらのその他の樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。樹脂成分中のその他の樹脂の含有量は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択されるが、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。

本発明のプラスチックレンズは、特定波長領域の光線のみを吸収する吸収剤や、染料や顔料などの着色剤を均一分散配合してフィルター機能を持たせてもよい。吸収剤や着色剤は、格別な限定はないが、600～2500nmの近赤外線波長領域において、任意の波長領域の光線を選択的に吸収する近赤外線吸収剤；600nm以下の可視光域の光線波長領域の光線を選択的に吸収する染料や顔料などの着色剤などが挙げられる。これらの吸収剤や着色剤は、プラスチックレンズ用成形材料に配合して使用する。

近赤外線吸収剤の具体例としては、例えば、シアニン系近赤外線吸収剤、ピリリウム系近赤外線吸収剤、スクワリリウム系近赤外線吸収剤、クロコニウム系近赤外線吸収剤、アズレニウム系近赤外線吸収剤、フタロシアニン系近赤外線吸収剤、ジチオール金属錯体系近赤外線吸収剤、ナフトキノン系近赤外線吸収剤、アントラキノン系近赤外線吸収剤、インドフェノール系近赤外線吸収剤、アジ系近赤外線吸収剤などが挙げられる。市販の近赤外線吸収剤としては、例えば、SIR-103、SIR-114、SIR-128、SIR-130、SIR-132、SIR-152、SIR-159、SIR-162（以上、三井東庄染料社製）、Kayasorb IR-750、Kayasorb IRG-002、Kayasorb IRG-003、IR-820B、Kayasorb IRG-022、Kayasorb IRG-023、Kayasorb CY-2、

Kayasorb C CY-4、Kayasorb CY-9（以上、日本火薬社製）等などを挙げることができる。

着色剤としては、有機着色剤と無機着色剤が挙げられるが、均一分散性の点から、有機着色剤が好ましい。有機着色剤としては、有機顔料及び染料を用いることができる。染料は、水不溶性のものが好ましい。

有機着色剤としては、格別な限定はなく、透明性樹脂に一般的に配合される有機顔料や染料を用いることができる。有機着色剤の好適な例としては、例えば、ピグメントレッド38等のジアリリド系顔料；ピグメントレッド48:2、ピグメントレッド53、ピグメントレッド57:1等のアゾレーキ系顔料；ピグメントレッド144、ピグメントレッド166、ピグメントレッド220、ピグメントレッド221、ピグメントレッド248等の縮合アゾ系顔料；ピグメントレッド171、ピグメントレッド175、ピグメントレッド176、ピグメントレッド185、ピグメントレッド208等のペンズイミダゾロン系顔料；ピグメントレッド122等のキナクリドン系顔料；ピグメントレッド149、ピグメントレッド178、ピグメントレッド179等のペリレン系顔料；ピグメントレッド177等のアントラキノン系顔料；アントラキノン系着色染料を挙げることができる。

これら吸収剤や着色剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合せて用いることができ、使用目的に応じて適宜選択される。

本発明のプラスチックレンズ用成形材料は、必要に応じて、各種配合剤を配合できる。配合剤としては、プラスチックレンズ用成形材料で一般的に用いられているものであれば格別な制限はなく、例えば、フェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系などの酸化

防止剤；ヒンダードフェノール系などの紫外線吸収剤；脂肪族アルコール、脂肪族エステル、芳香族エステル、トリグリセライド類、フッ素系界面活性剤、高級脂肪酸金属塩等の離型剤；滑剤；可塑剤；帯電防止剤；重金属不活性材などが挙げられる。これらの配合剤は、
5 それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。配合剤の使用量は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

プラスチックレンズ

本発明のプラスチックレンズは、該芳香族ビニル重合体の水素添加物を主要成分とするプラスチック材料を用いて、成形加工して得られる光学レンズのことである。

光学レンズとは、太陽光などの連続した波長分布を持った光線、あるいはレーザー光線などの単波長の光線などを透過させ、その光線の光路を変更させるような機能を有するものであれば特に制限はないが、代表的なものとしては、単レンズが挙げられる。単レンズとは、2つ以上の球面または非球面または平面で囲まれた透明体のことをいい、光線を収束させる機能を持つもの、発散させる機能を持つもの、屈折させる機能を持つものに分類できる。

主に平面から構成されて光線を屈折させる機能を持つ単レンズとしては、プリズムレンズが代表的なものとして挙げられる。プリズムレンズ以外の単レンズは、主に球面と平面から構成され、焦点を持つことを特徴とし、光線を焦点に収束させる機能を持つものと焦点から発散させる機能を持つものに分類できる。焦点を持った単レンズは球面レンズや非球面レンズが挙げられる。球面レンズは、その形状から、両凸レンズ、両凹レンズ、平凸レンズ、平凹レンズ、メニスク凸レンズ、メニスク凹レンズの6つの基本的な形に分類す

5 ることができる。凸面を持ったレンズは、光線を収束させる機能を有し、凹面を持ったレンズは、光線を発散させる機能を有する。メニスクレンズとは、レンズの縁が三日月状に湾曲しているレンズのことをいう。非球面レンズは、非球面を有する単レンズのことをいい、楕円面、双曲面、放物面といった面を持ったレンズのことである。非球面レンズは、一般的には、軸回転対称の面を持ったレンズや面対称のレンズであるが、3次元非球面もしくは3次元自由曲面といわれる何らの対称も持たない複雑な形状の面を持った非球面レンズもある。

10 その他特殊なレンズとして、フレネルレンズ、レンティキュラーレンズなどのように、平板に微細凹凸を形成したレンズが挙げられる。

15 本発明のプラスチックレンズは、前記プラスチックレンズ用成形材料を常法に従って成形することにより得ることができる。成形方法としては、例えば、射出成形法、プレス成形法、押出成形法などを利用することができる。

20 例えば、射出成形法の場合の成形条件は、シリンドラ温度が220～350°C、好ましくは250～300°Cである。金型温度は、50～180°C、好ましくは80～150°Cである。射出圧力は、300～2000 kg/cm²、好ましくは600～1500 kg/cm²である。保圧時間は、1～300 sec、好ましくは5～150 secである。冷却時間は、20～300 sec、好ましくは30～150 secである。上記成形条件に関して、シリンドラ温度は、高すぎると、分解、劣化等が起こって、レンズの強度特性が低下し、低すぎると、レンズに残留応力が発生して複屈折が大きくなる。金型温度は、高すぎると離型不良が発生し、低すぎるとレンズに残留応力が発生し

て複屈折が大きくなる。保圧時間は、長すぎると、分解、劣化等が起こって、レンズの強度特性が低下し、短すぎると成形収縮が大きくなる。冷却時間は、長すぎると生産性が低下し、短すぎるとレンズに残留応力が発生して複屈折が大きくなる。よって、これらの成形条件が上記範囲にある場合、レンズの機械強度、複屈折、離型性、生産性などが高度にバランスされて、好適である。

本発明のプラスチックレンズは、その表面に、熱硬化法、紫外線硬化法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の方法により、無機化合物、シランカップリング剤などのシリコーン化合物、アクリルモノマー、ビニルモノマー、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂などからなるハードコート層を設けることにより、光学特性、耐薬品性、耐摩耗性、透湿性等を向上させることができる。

本発明のプラスチックレンズは、低複屈折で、機械的強度特性、及び耐熱性に優れるので、カメラの撮像系レンズ、ビデオカメラの撮像系レンズ、顕微鏡レンズ、内視鏡レンズ、望遠鏡レンズ、双眼鏡レンズ、眼鏡レンズ、拡大レンズなどの全光線透過型レンズ；C D、C D - R O M、W O R M（追記型光ディスク）、M O（書き変え可能な光ディスク；光磁気ディスク）、M D（ミニディスク）などの光ディスクのピックアップレンズ；レーザービームプリンターのfθレンズ、センサー用レンズなどのレーザー走査系レンズ；カメラのファインダー系のプリズムレンズ；などの幅広い用途に用いられる。前述の吸収剤や染料、顔料を配合したレンズは、赤外線センサーレンズ、オートフォーカスレンズ、バンドパスフィルターレンズなどに用いられる。

本発明の芳香族ビニル重合体の水素添加物は、強度特性や耐熱性

に優れ、低複屈折である他、転写性、精密成形性等の成形性にも優れるため、光ディスク基板、光拡散板、光カード、光ファイバー、光学ミラー、液晶表示素子基板、導光板、ライトガイド、偏向フィルム、位相差フィルムなどの光学レンズ以外の光学材料の用途にも
5 有用である。

＜実施例＞

以下に、製造例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。これらの例中の部及び%は、特に断わりのない限り重量基準である。

10 各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

(1) 重量平均分子量 (M_w) は、トルエンを溶媒にして GPC で測定し、標準ポリスチレン換算値として求めた。

15 (2) 分子量分布は、トルエンを溶媒にして GPC で測定し、標準ポリスチレン換算値として、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) を求め、両者の比 (M_w/M_n) を算出した。

(3) ガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量計 (DSC) により測定した。

(4) 芳香環の水素添加率は、 1H - NMR 測定により求めた。

20 (5) 強度特性は、熱プレス成形機 (テスター産業社製) により、
200°C で成形した試験片を用いて、JIS K 7113 に準じて
引張強度を測定した。

(6) 複屈折は、偏向顕微鏡 (ニコン社製； 546 nm セナルモン
コンペンセータ) にて測定した。

[実施例 1] (水素添加物 A の製造例)

25 充分に乾燥し、窒素置換した、内容量が 1 リットルの電磁攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、脱水シクロヘキサン

320部、スチレン80部、及びジブチルエーテル1.83部を仕込み、40°Cで400 rpmの回転速度で攪拌しながら、n-ブチルリチウム溶液(15%含有ヘキサン溶液)0.31部を添加して重合を開始した。同条件下で3時間重合を行った後、イソプロピルアルコール0.42部を添加して、反応を停止させた。このようにして得られた芳香族ビニル重合体(ポリスチレン)の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)を測定し、分子量分布とともに表1に示した。

次いで、上記芳香族ビニル重合体を含有する重合溶液400部に10 安定化ニッケル水素化触媒N163A(日本化学工業社製；40%ニッケル担持シリカーアルミナ担体)12部を添加混合し、水素化反応温度を調節するための電熱加熱装置と電磁攪拌装置を備えた内容積1.2リットルのステンレス鋼製オートクレーブに仕込んだ。仕込み終了後、オートクレーブ内部を窒素ガスで置換し、700 rpm15 の回転速度で攪拌しながら、温度230°C、水素圧45 kg/cm²で、8時間水素添加反応を行った。水素添加反応終了後、反応溶液から、ろ過により水素添加触媒を除去し、次いで、シクロヘキサン1200部をえた後、10リットルのイソプロパノール中に注ぎ、芳香族ビニル重合体の水素添加物Aを析出させた。水素添加物Aを20 ろ過により分離後、減圧乾燥器により乾燥させて、芳香族ビニル重合体の水素添加物Aを回収した。得られた水素添加物Aの物性を測定し、表1に示した。

[実施例2] (水素添加物Bの製造例)

ジブチルエーテルを0.16部に、15%n-ブチルリチウム溶液を0.27部に、重合停止用イソプロピルアルコールを0.38部に、それぞれ変えたこと以外は、実施例1と同様に行い、芳香族

ビニル重合体とその水素添加物Bを得、それらの物性を表1に示した。

[実施例3] (水素添加物Cの製造例)

ジブチルエーテルを0.11部に、15%n-ブチルリチウム溶液を0.19部に、重合停止用イソプロピルアルコールを0.25部に、それぞれ変えたこと以外は、実施例1と同様に行い、芳香族ビニル重合体とその水素添加物Cを得、それらの物性を表1に示した。

[実施例4] (水素添加物Dの製造例)

ジブチルエーテルを0.09部に、15%n-ブチルリチウム溶液を0.15部に、重合停止用イソプロピルアルコールを0.20部に、それぞれ変えたこと以外は、実施例1と同様に行い、芳香族ビニル重合体とその水素添加物Dを得、それらの物性を表1に示した。

[実施例5] (水素添加物Eの製造例)

充分に乾燥し、窒素置換した、内容量が1リットルの電磁搅拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、スチレン100部及びアゾビスイソブチロニトリル0.05部を仕込み、70°Cで400 rpmの回転速度で搅拌しながら24時間重合を行った。重合反応系にシクロヘキサン1200部を加えた後、10リットルのイソプロパノール中に注ぎ、重合体を析出させた。重合体をろ過により分離後、減圧乾燥器により乾燥させ、90部の芳香族ビニル重合体(ポリスチレン)を得た。この重合体80部を脱水シクロヘキサン320部に溶解し、実施例1と同様にして、12時間水素添加反応を行い、水素添加物Eを得た。芳香族ビニル重合体とその水素添加物Eの物性を表1に示した。

[比較例 1] (水素添加物 F の製造例)

アゾビスイソブチロニトリルを 0.04 部に、重合温度を 90 °C に、それぞれ変えたこと以外は、実施例 5 と同様に行い、水素添加物 F を得た。芳香族ビニル重合体とその水素添加物 F の物性を表 1 に示した。表 1 の結果より、該水素添加物 F は、水素添加反応により、重量平均分子量 (M_w) が著しく小さくなり、かつ、分子量分布 (M_w / M_n) が広くなっていることがわかる。

表 1

	水素添加前				水素添加後			水素化率 (%)	Tg (°C)	水添ポリマー コード
	Mn	Mw	Mw / Mn	Mn	Mw	Mw / Mn				
実施例1	113,636	125,000	1.10	48,421	92,000	1.90	100	140	140	A
実施例2	126,786	142,000	1.12	55,263	105,000	1.90	100	140	140	B
実施例3	192,308	200,000	1.04	85,714	150,000	1.75	100	140	140	C
実施例4	240,385	250,000	1.04	102,857	180,000	1.75	99	140	140	D
実施例5	137,500	220,000	1.60	69,565	160,000	2.30	99	140	140	E
比較例1	95,652	220,000	2.30	25,556	92,000	3.60	100	139	139	F

〔実施例 6 ~ 10 〕 (プラスチックレンズの成形例)

前記の実施例 1 ~ 5 で製造した芳香族ビニル重合体の水素添加物 A ~ E を、射出成形機 (ファナック株式会社製 A U T O S H O T C M O D E L 30 A) を用いて、型縮力 30 t、樹脂温度 300 °C、
5 型温度 125 °C、射出圧力 900 kg/cm² で成形し、有効径 4.5 mm、厚さ 3.4 mm、焦点距離 4.5 mm の CD プレイヤー用非球面ピックアップレンズを成形した。得られたレンズの 780 nm での光線透過率は、すべて 91 % 以上であった。

得られたピックアップレンズの複屈折を測定した。その結果を表 10 2 に示した。

また、水素添加物 A ~ E を熱プレス成形機 (テスター産業社製) により 200 °C で成形した試験片を用いて、引張強度を測定した。その結果を表 2 に示した。

〔比較例 2 〕

15 比較例 1 で製造した芳香族ビニル重合体の水素添加物 F を実施例 6 と同様の条件で射出成形したところ、レンズの端面にクラックが発生して充分な成形ができず、そのため、複屈折も測定不可能であった。結果を表 2 に示した。

表 2

	水添ポリマー コード	引張強度 (kg/cm ²)	複屈折 (nm)	成形加工性
実施例 6	A	220	13	良好
実施例 7	B	230	13	良好
実施例 8	C	350	12	良好
実施例 9	D	365	10	良好
実施例 10	E	345	21	良好
比較例 2	F	150	—	レンズ端面に クラック発生

表1及び表2の結果から明らかなように、本発明のプラスチックレンズ用成形材料を用いると、引張強度が高く、複屈折が小さな光学レンズを得ることができる（実施例1～5、実施例6～10）。これらの成形材料は、複屈折が小さいことと、クラックの発生のない良好な光学レンズが得られたことからみて、成形加工性に優れていることが分かる。これらの成形材料は、ガラス転移温度（T_g）が高く、耐熱性に優れている。特に、水素転化率が97%以上で、重量平均分子量（M_w）が100,000～300,000の範囲で、分子量分布（M_w／M_n）が2.0以下の水素添加物（実施例2～4）を用いた場合、高い引張強度と著しく低い複屈折とを兼ね備えた光学レンズを得ることができる（実施例7～9）。

<産業上の利用可能性>

本発明によれば、強度特性と耐熱性が高度に優れるとともに、低複屈折で、さらには、成形時に複屈折やクラックを発生しない優れた成形加工性を有するプラスチックレンズ用成形材料、及び該成形材料を成形してなるプラスチックレンズが提供される。また、本発明によれば、プラスチックレンズ用成形材料として好適な芳香族ビニル重合体の水素添加物とその製造方法が提供される。本発明のプラスチックレンズは、強度特性、耐熱性、低複屈折が要求される精密光学レンズの分野において、特に光ディスクのピックアップレンズやカメラレンズ、プリンターレンズなどとして有用である。本発明の芳香族ビニル重合体の水素添加物は、上記分野において、上記特性が特に優れた成形材料として、あるいは、レンズ以外の精密光学分野においても有効である。

請求の範囲

1. 芳香族ビニル重合体の水素添加物を含有するプラスチックレンズ用成形材料において、芳香族ビニル重合体の水素添加物が、
5 (1) 芳香環の水素添加率が 97 %以上で、
(2) 重量平均分子量 (M_w) が 50,000 ~ 500,000 の範囲で、かつ、
(3) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 2.5 以下
10 であることを特徴とするプラスチックレンズ用成形材料。

2. 芳香族ビニル重合体の水素添加物が、
(1) 芳香環の水素添加率が 98 %以上で、
(2) 重量平均分子量 (M_w) が 90,000 ~ 300,000 の範囲で、かつ、
15 (3) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 2.3 以下
である請求項 1 記載のプラスチックレンズ用成形材料。

20 3. 芳香族ビニル重合体の水素添加物が、
(1) 芳香環の水素添加率が 99 ~ 100 %以上で、
(2) 重量平均分子量 (M_w) が 100,000 ~ 300,000 の範囲で、かつ、
25 (3) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 2.0 以下
である請求項 1 記載のプラスチックレンズ用成形材料。

4. 芳香族ビニル重合体の水素添加物が、重量平均分子量 (M_w) が 100, 000 ~ 250, 000 の範囲である請求項 1 記載のプラスチックレンズ用成形材料。

5 5. 芳香族ビニル重合体の水素添加物が、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 1. 9 以下である請求項 1 記載のプラスチックレンズ用成形材料。

10 6. 芳香族ビニル重合体の水素添加物が、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 1. 8 以下である請求項 1 記載のプラスチックレンズ用成形材料。

15 7. 芳香族ビニル重合体の水素添加物が、ポリスチレンの水素添加物である請求項 1 記載のプラスチックレンズ用成形材料。

8. 請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のプラスチックレンズ用成形材料を成形してなるプラスチックレンズ。

20 9. 芳香族ビニル重合体を水素添加して得られる水素添加物において、

(a) 芳香環の水素添加率が 97 % 以上で、

(b) 重量平均分子量 (M_w) が 100, 000 ~ 300, 000 の範囲で、かつ、

(c) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 2. 0 以下

25 であることを特徴とする芳香族ビニル重合体の水素添加物。

10. (a) 芳香環の水素添加率が 9 8 % 以上で、
(b) 重量平均分子量 (M_w) が 1 0 0 , 0 0 0 ~ 2 5 0 , 0 0 0
の範囲で、かつ、
(c) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 1 . 9 以下
である請求項 9 記載の芳香族ビニル重合体の水素添加物。

11. (a) 芳香環の水素添加率が 9 9 ~ 1 0 0 % で、
(b) 重量平均分子量 (M_w) が 1 4 0 , 0 0 0 ~ 2 3 0 , 0 0 0
の範囲で、かつ、
(c) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 1 . 8 以下
である請求項 9 記載の芳香族ビニル重合体の水素添加物。

15 12. 芳香族ビニル化合物を重合して得られる芳香族ビニル重合体を水素添加する芳香族ビニル重合体の水素添加物の製造方法において、芳香族ビニル化合物を重合して、重量平均分子量 (M_w) が 1 0 0 , 0 0 0 ~ 4 0 0 , 0 0 0 の範囲で、かつ、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 2 . 0 以下
20 の芳香族ビニル重合体を合成し、次いで、該芳香族ビニル重合体を水素化触媒の存在下に水素添加反応させて、
(a) 芳香環の水素添加率が 9 7 % 以上で、
(b) 重量平均分子量 (M_w) が 1 0 0 , 0 0 0 ~ 3 0 0 , 0 0 0
の範囲で、かつ、
(c) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 2 . 0 以下
25

の水素添加物を得ることを特徴とする芳香族ビニル重合体の水素添加物の製造方法。

13. 芳香族ビニル化合物を、炭化水素溶媒中、有機アルカリ
5 金属を開始剤として、溶液重合することにより芳香族ビニル重合体
を合成する請求項12記載の製造方法。

14. 芳香族ビニル化合物を、ルイス塩基の存在下に、溶液重
合する請求項13記載の製造方法。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ G02B1/04, C08L25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ G02B1/04, C08L25/00, C08F12/00-12/36, C08F112/00-112/36,
C08F212/00-C08F212/36Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Tokoku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 1-132603, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 25 May, 1989 (25. 05. 89), Page 1, lower left column, line 5 to lower right column, line 8 & EP, 317263, A	1-14
Y	JP, 4-75001, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 March, 1992 (10. 03. 92), Page 1, lower left column, lines 5 to 11 (Family: none)	1-14
Y	JP, 63-43910, A (Mitsubishi Monsanto Kasei K.K.), 25 February, 1988 (25. 02. 88), Page 1, lower left column, lines 4 to 15 (Family: none)	1-14
Y	JP, 1-317728, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 22 December, 1989 (22. 12. 89), Page 1, lower left column, lines 6 to 12 (Family: none)	1-14

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input type="checkbox"/> See patent family annex.
• Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 31 August, 1998 (31. 08. 98)	Date of mailing of the international search report 8 September, 1998 (08. 09. 98)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02528

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 1-294721, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 28 November, 1989 (28. 11. 89), Page 1, lower left column lines 5 to 9 (Family: none)	1-14
Y	JP, 64-1706, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 6 January, 1989 (06. 01. 89), Page 1, lower left column, lines 4 to 6 (Family: none)	1-14
Y	JP, 4-106107, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 8 April, 1992 (08. 04. 92), Page 1, lower left column, lines 5 to 10 ; page 2, lower right column, line 19 to page 3, upper left column, line 13 (Family: none)	1-14
Y	JP, 4-335009, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 24 November, 1992 (24. 11. 92), Page 2, left column, lines 2 to 9 (Family: none)	1-14
A	JP, 62-201917, A (Tonen Chemical Corp.), 5 September, 1987 (05. 09. 87) (Family: none)	1-14
A	JP, 4-136008, A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 11 May, 1992 (11. 05. 92) (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/02528

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. G02B1/04, C08L25/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. G02B1/04, C08L25/00, C08F12/00-12/36,
C08F112/00-112/36, C08F212/00-C08F212/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1998年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 1-132603, A (日本合成ゴム株式会社), 25. 5月. 1989 (25. 05. 89), 第1頁左下欄第5行-右下欄第8行, & E P, 317263, A	1-14
Y	J P, 4-75001, A (日立化成工業株式会社), 10. 3月. 1992 (10. 03. 92), 第1頁左下欄第5行-第11行, (ファミリーなし)	1-14
Y	J P, 63-43910, A (三菱モンサント化成株式会社), 25. 2月. 1988 (25. 02. 88), 第1頁左下欄第4行-第15行, (ファミリーなし)	1-14
Y	J P, 1-317728, A (三菱化成株式会社), 22. 12月. 1989 (22. 12. 89), 第1頁左下欄第6行-第12行, (ファミリーなし)	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 08. 98

国際調査報告の発送日

08.09.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森内 正明

印 2H 9222

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 1-294721, A (三菱化成株式会社), 28. 11 月. 1989 (28. 11. 89), 第1頁左下欄第5行-第9行, (ファミリーなし)	1-14
Y	JP, 64-1706, A (三菱化成株式会社), 6. 1月. 1989 (06. 01. 89), 第1頁左下欄第4行-第6行, (ファミリーなし)	1-14
Y	JP, 4-106107, A (三菱化成株式会社), 8. 4月. 1992 (08. 04. 92), 第1頁左下欄第5行-第10行, 第2頁右下欄第19行-第3頁左上欄第13行, (ファミリーなし)	1-14
Y	JP, 4-335009, A (三菱化成株式会社), 24. 11 月. 1992 (24. 11. 92), 第2頁左欄第2行-第9行, (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 62-201917, A (東燃石油化学株式会社), 5. 9月. 1987 (05. 09. 87), (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 4-136008, A (徳山曹達株式会社), 11. 5 月. 1992 (11. 05. 92), (ファミリーなし)	1-14